

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031709

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C08F 4/00
C08F 20/12

(21)Application number : 11-206166

(71)Applicant : SOKEN CHEM & ENG CO LTD

(22)Date of filing : 21.07.1999

(72)Inventor : OKAMOTO HIDEJI
UENO HIROSHI

(54) BLOCK POLYMERIZATION OF ACRYLIC MONOMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a block polymn. method of a high product yield, which is a two catalyst component system and less susceptible to temp. then a polymn. method with a thermal polymn. initiator and will not run away.

SOLUTION: This block polymn. method of an acrylic monomer users as a polymn. initiator a compd. (A) having a thiol group but no secondary hydroxyl group in the molecule ad as a catalyst of the compd. (A) a compd. (B) having a secondary hydroxyl group but no thiol group in a molecule, and polymerizes polymerizable monomers mainly comprising an alkyl acrylate and/or an alkyl methacrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's

decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開

特開2001-31

(P2001-302)

(43)公開日 平成13年10月31日

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 2/02
4/00
20/10

識別記号

F I

C 0 8 F 2/02
4/00
20/10

テ-マ:

4
4

審査請求 未請求 請求項の数3 OL

(21)出願番号

特願2000-121668(P2000-121668)

(22)出願日

平成12年4月21日(2000.4.21)

(71)出願人 000202350

総研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番

(72)発明者 岡本 秀二

埼玉県狭山市上広瀬130 総研
社研究所内

(72)発明者 上野 浩

埼玉県狭山市上広瀬130 総研
社研究所内

Fターム(参考) 4J011 F405 FB05 NA25 N

N007

4J015 EA05

(54)【発明の名称】 アクリル系单量体の塊状重合法

(57)【要約】

【解決手段】 本発明のアクリル系单量体の塊状重合法
は、重合開始剤として分子内にチオール基及びカルボキ
シル基を有する化合物を用いて、アクリル酸アルキルエ
ステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを
主成分とするアクリル系单量体を重合させることを特徴
としている。

【効果】 本発明によれば、従来の熱重合開始剤による
重合法に比べ、比較的温度の影響を受け難くかつ重合反
応を最適させることなく、高収率で塊状重合反応を行う

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不活性ガス雰囲気下に、重合開始剤として分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性单量体を重合させることを特徴とするアクリル系单量体の塊状重合方法。

【請求項2】 前記アクリル系单量体100モルに対して、前記化合物を0.01～50.0モルの範囲にて使用することを特徴とする請求項第1項記載のアクリル系单量体の塊状重合方法。

【請求項3】 前記アクリル系单量体の重合を、40～110°Cの範囲内の温度で行うことを特徴とする請求項第1項又は第2項記載のアクリル系单量体の塊状重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】 本発明は、不活性ガス存在下、ゲル化や熱暴走反応等を起こさずに、アクリル系单量体の重合を制御しながら塊状重合を行うアクリル系单量体の塊状重合方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル酸アルキルエステルまたはメタアクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系单量体のラジカル重合法としては、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法及び塊状重合法が知られている。これらの重合法のうち、乳化重合法、懸濁重合法及び溶液重合法は、アクリル系单量体を反応媒体に溶解もしくは分散させて重合反応を行うため、重合温度を制御しやすく、しかも重合率が高い場合や重合体の分子量が高い場合であっても反応液が流動性を有するという利点がある。

【0003】 しかしながら、乳化重合法、懸濁重合法では、通常分散媒である水から重合体を取り出すために撹拌、沈降分離、乾燥等の操作が必要であり、工程が煩雑となる。しかも、これらの重合法で使用される分散剤あるいは乳化剤は、重合体からの完全な分離が困難であり、残存する乳化剤あるいは分散剤は、耐水性や耐候性など、本来のアクリル系重合体が有する特性に悪影響を及ぼす場合が多い。

【0004】 さらに、溶液重合法では、多量の有機溶剤を使用するために、重合反応温度の制御が容易で、しか

溶液重合に反応溶媒として使用される有機溶剤に追従移動を伴う重合反応においては、1) 移動反応などの重合反応に関与してしまった溶媒の存在が、重合体の設計を複雑化して、溶液重合により得られた重合体は、溶媒を含むため、これら重合体を利用する際に使用した多量の有機溶剤を除去する必要があるだけでなく、屋外などでこれら重合体をそのまま使用した場合には、有機溶剤の揮散

への負荷が大きくなるという問題点もある。

【0005】 これに対して塊状重合法は、溶媒などを用いる必要がなく、重合に関与するような不純物も含まないので、反応系が複雑でなく、得られる重合体中に乳化剤や不純物の混入がなく、さらには目的の重合率に、溶媒の除去も不要である。

【0006】 しかしながら、一般に、塊状重合反応速度が著しく速く、この塊状重合は、重合速度が副反応によって生成した重合体は、不均化停止によ

り、不安定な状態となったり、低分子量の重合体が不安定な状態となったり、低分子量の重合体から水素引き取り、重合体の分岐化やゲル化が起こりやすくなることはもとより、重合体の分岐化や不純物の生成などにより、明確な分子構造が得られない。さらに、ゲル化物が急激にかつ大量に生成する。また、重合速度が副反応によって生成した重合体は、不均化停止によ

り、不安定な状態となったり、低分子量の重合体が不安定な状態となったり、低分子量の重合体から水素引き取り、重合体の分岐化やゲル化が起こりやすくなることはもとより、重合体の分岐化や不純物の生成などにより、明確な分子構造が得られない。さらに、ゲル化物が急激にかつ大量に生成する。また、重合速度が副反応によって生成した重合体は、不均化停止によ

ってメルカブタンを含み、重合開始剤を実質的に含まないことを特徴とするアクリル系重合体の製造法。」の発明が開示されている。この公報記載の発明におけるメルカブタンの役割は、一つは重合体の分子量および分子量分布を制御するため、もう一つは単体成分の塊状重合を高重合率まで穏やかに進行させ、実質的に開始剤を含まない場合において重合速度を穏やかにコントロールするためであると、記載されている。この公報に記載の比較例3は、実施例1において使用されているメルカブタンであるチオグリコール酸オクチル30部を使用せずに反応を行った実験例であり、その記載によれば、窒素雰囲気下においてアクリル系単体であるモノマーのみを加熱し、重合開始1時間30分後に温度が130℃まで上昇し、安定に重合することができず、また、得られた重合体はゲル状となったと示されている。すなわち、この公報記載の比較例3と実施例1を比較した場合、重合の開始はモノマー単体の熱による重合開始であること、使用したメルカブタンの役割としては、重合体の分子量の調整と、塊状重合反応における反応の急激な進行を抑制するために用いられていることが示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように従来のメルカブタンを用いた不飽和単体の塊状重合反応においては、メルカブタンを暴走しやすい塊状重合反応の進行の抑制剤として用いられているが、不活性ガス下に、メルカブタンを重合開始剤として塊状重合させるための重合方法は知られていない。

【0010】そこで、本発明の目的は、アクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単体の塊状重合において、重合率が高く、しかも得られる分子量の分散指数が小さく、さらに、反応を確実に制御しながら塊状重合させる重合方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、アクリル酸アルキルエステル及び/又はメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系単体を、不活性ガス雰囲気下、重合開始剤として分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いて、塊状重合させること

化物の生成など予定していない重合物がさらに、他の反応開始剤、たとえば酸素共存する必要はないし、他の反応開始剤を用いる必要もない。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明に、単体を塊状重合させる実施の形態について述べる。

【0014】本発明は、不活性ガス雰囲気下に、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いて、アクリル酸アルキルエステル/またはメタクリル酸アルキルエステルのアクリル系単体を塊状重合させる構成である。

【0015】本発明において、重合開始剤として用いる分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物としては、 α -メルカブトプロピオン酸、 β -メルカブトプロピオン酸、2,3-オキジプロピオン酸、チオグリコール酸、 α -メチルチオサリチル酸、 m -メルカブトメルカブト安息香酸、チオリンゴ酸、 α -チオクマル酸、 α -メルカブトブタン(酸)、 β -メルカブトブタン酸、 γ -ブリニ酸、チオールヒスチジン及び1,1-メチレン酸等が挙げられる。中でも β -メルカブト酸及びチオグリコール酸が好ましい。

【0016】本発明では、不活性ガス雰囲気下に、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物を用いることによって、アクリル酸アルキルエステルの塊状重合反応速度を抑制する。アクリル系単体を用いた場合であっても、御可能な範囲内でアクリル系単体の塊状重合させることができ。本件発明の塊状重合反応系内に酸素が存在していると、この脱水縮合反応が進行する。従って、反応系を不活性ガスでバージする必要がある不活性ガスとしては、重合反応に用いられるガスであれば良く、窒素ガス、アルゴンガス又は炭酸ガス等を挙げることができる。

【0017】本発明で使用するアクリル酸アルキルエステルおよび/またはメタクリル酸アルキルエステル

2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル等が挙げられる。

【0018】本発明で使用するアクリル系单量体は、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルの1種類の单量体でも良いが、2種類以上の单量体を組合せても良い。更に、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルの以外の单量体を組合せても良く、例えば以下に示す单量体を挙げることができる。〈メタ〉アクリル酸および〈メタ〉アクリル酸アルカリ金属塩などの塩；〈メタ〉アクリル酸フェニル、〈メタ〉アクリル酸ベンジルのような〈メタ〉アクリル酸アリールエステル；〈メタ〉アクリル酸メトキシエチル、〈メタ〉アクリル酸エトキシエチル、〈メタ〉アクリル酸プロポキシエチル、〈メタ〉アクリル酸ブトキシエチル、〈メタ〉アクリル酸エトキシプロピルのような〈メタ〉アクリル酸アルコキシアルキル；エチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、プロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エスエル、ジプロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エスエル、トリプロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステルのような(ポリ)アルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステルのような多価(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル；酢酸ビニル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、メタクリル酸-2-クロロエチルのようなハロゲン化ビニル化合物；(メタ)アクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールの(メタ)アクリル酸エステル；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有重合性化合物；(メタ)アクリロイルアシリシン、(メタ)アクリル酸-2-アシリシリルエチルのようなアシリシン基含有重合性化合物；アリルグリシルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシルエーテル、(メタ)アクリル酸-2-エチルグリシルエーテル。

のような不饱和カルボン酸、これらの塩並(部分)エステル化合物および酸無水物チルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビ活性ハロゲン含有ビニル单量体；(メタ)、N-メチロール(メタ)アクリルアキシエチル(メタ)アクリルアミド、Nル(メタ)アクリルアミドのようなアミ单量体；ビニルトリメトキシシラン、アシプロピルトリメトキシシラン、アリルラン、トリメトキシシリルプロピルアリメトキシエトキシトリメトキシシランの、素基含有ビニル化合物单量体；ならびに、ルボルネン、ビペリシン、インブレン、ビニルシクロヘキセン、クロロブレン、チルブタジエン、シクロブタジエン、メのようなジエン化合物。その他、ビニルノマー末端にラジカル重合性ビニル基をノマー類等(例えば、フッ素系マクロモン含有マクロモノマー等)を例示すること。

【0019】本発明の塊状重合法は、実用しない条件で反応させる。ただし、分基及びカルボキシル基を有する化合物を1に分散させるために、極微量の溶媒に分散させる際に使用する溶媒、原材料中など重合反応に影響を与えない程度の溶媒い。

【0020】本発明において、分子内にカルボキシル基を有する化合物は、アクリル系单量体の不饱和基モル数100に対し、0.01～ましくは0.1～3.0モルの範囲内で使用する。アクリル系单量体の不饱和基モル数100にチオール基及びカルボキシル基を有する1モル以下であると、重合が効率良く進むを越えると、最終生成物の固形分(不させることとなる。

【0021】また、本発明の塊状重合法单量体の種類によって、加熱あるいは加熱もできるし、冷却しながら行うこともできる。この塊状重合反応温度は、40～110℃であることが好ましく、さらに60～1

い。さらに、メタクリル酸メチルのように重合活性が比較的低い単置体を用いた場合でも、40°C以上の条件であれば、充分な重合率を得ることができる。

【0023】また、反応温度が110°Cを超える場合は、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物が重合速度の抑制に作用してしまい、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物の重合開始剤としての効率が悪くなる。さらに、反応温度を150°C以上とすると、アクリル系単置体の活性にもよるが、アクリル酸アルキルエステルなどは、熱開始による重合も併発してしまい、熱開始により生成した重合体を含むこととなり、目的の重合体が得られないばかりでなく、重合反応中に著しい発熱による暴走反応の危険がある。重合温度を110°C以下と設定することにより、生成する重合体を効率よく得られ、また、反応を暴走させることなく、反応の進行を維持することができる。

【0024】本発明の塊状重合法は、開始剤としてβ-メルカブトプロピオン酸を例にして説明すると、断定することはできないが、以下のように進行するものと推定される。

【0025】β-メルカブトプロピオン酸は、単独では窒素のような不活性ガス雰囲気下で加熱をしても急激な反応等は起こらず比較的安定であるが、空气中などで暴露をすると空気中の酸素などによりチオール基の酸化反応がおこり、ジスルフィド化等が起こってしまう。これは、同一分子中のカルボキシル基により、チオール基水素原子の活性が高くなってしまい、酸化反応を受けやすくなる為である。本発明の塊状重合法における重合開始と進行は、不活性ガス雰囲気下で行われるため、チオール基の酸化反応によるものではないと考えられる。また、チオール基は活性ラジカルの存在下では、チオール基の水素原子が活性ラジカルに水素引き抜きを受けやすく、ラジカル連鎖移動反応を起こす。

【0026】本発明の塊状重合法においては、実質的に溶剤などを含まず、不活性ガス雰囲気下、アクリル系単置体とβ-メルカブトプロピオン酸を接触混合させる事により、重合性不飽和基に対し、同一分子内にカルボキシル基を有し活性の高くなつたチオール基が配位的に攻撃する事により、チオラジカル(-Sラジカル)がラジカル付加し、重合が開始すると考えられる。

として重合体末端に付加する。

【0028】したがって、本発明の塊状得られる重合体の分子末端は、β-メルカブトプロピオン酸から水素が脱離した残基もしくは水れる分子が大多数である。よって、本発明によって得られる重合体は、従来の重合単置体の不均化停止による不飽和基を末端がなく、貯蔵安定性、耐候性に優れてい。

【0029】上記のように、β-メルカブトプロピオン酸を重合開始剤として使用することによると、重合の反応率は、通常は50%以上、好ましくはアクリル酸エステルのような反応性の高い化合物を用いた場合であっても、反応がなく、安定に塊状重合反応をさせること。

【0030】上記のようにして製造された(組成物を含む)は、使用するアクリル系単置体、分子内にチオール基及びカルボキシル基を有する化合物の種類及び量によって異なるが、数

20 通常は、500~100000の範囲内に均分子量は、通常は700~30000である。また、得られた塊状重合体は、必要に応じて、通常の重合体と同様に使用される。

【0031】

【実施例】次に実施例を示して本発明を明するが、本発明は、これら実施例によるものではない。

【0032】

【実施例1】攪拌装置、窒素導入管、温30却管を備えたフラスコに、ラウリルメタリウム部を仕込みフラスコ内に窒素ガス、フラスコ内の内容物を80°Cに加熱した後、窒素ガス置換したβ-メルカブトプロピオン酸を攪拌下のフラスコ内に添加した。その後、冷却及び加温を2時間行った。その中のフラスコ内の内容物の温度が95°Cに達するまで、冷却及び加温を行いながら、重合を行った。

40 【0033】上記のようにして合計で81

うして得られた重合体の150°C加熱残分は、99.0%であった。また、得られた重合体についてゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 4600$ 、 $M_n = 2300$ であり、分散指数 = 2.1であり、23°Cにおける粘度は、6.7 (Pa·秒) であった。

【0035】

【実施例2】攪拌装置、窒素導入管、温度計および還流冷却管を備えたフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート9.5重壘部、およびスチレン5重壘部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコ内の内容物を80°Cに加熱した。ついで、十分に窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸8重壘部を攪拌下のフラスコ内に添加した。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が80°Cに維持できるように、冷却および加温を2時間行った。さらに、十分に窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸6重壘部を攪拌下のフラスコ内に追加添加した。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が95°Cに維持できるように、さらに冷却および加温を行いながら、重合反応を6時間行った。

【0036】上記のようにして合計で8時間の反応後、反応物の温度を室温に戻し、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重壘部添加して重合を停止させた。こうして得られた反応物のTHF溶液について、単壘体残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定し、重合率を求めた。その結果、重合率が78%の反応物が得られ、この重合に際して重合反応の暴走は認められなかった。

【0037】つづいて得られた反応物をエバボレーターに移し、減圧下に80°Cまで徐々に加熱しながらTHFおよび残存单壘体、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150°C加熱残分は、99.4%であった。また、得られた重合体についてゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 2200$ 、 $M_n = 1100$ であり、分散指数 = 2.0であり、23°Cにおける粘度は、2.6 (Pa·秒) であった。

【0038】

【実施例3】攪拌装置、窒素導入管、温度計及び還流冷却管を備えたフラスコに、2-エチルヘキシルアクリレ

温を行いながら、重合反応を6時間行つ。【0039】上記のようにして合計で81反応物の温度を室温に戻し、反応物にベ(95%THF溶液)を20重壘部添加させた。こうして得られた反応物のTHFで、単壘体残存率をガスクロマトグラフ定し、重合率を求めた。その結果、重合の反応物が得られ、この重合に際して重合認められなかった。

【0040】つづいて得られた反応物を、に移し、減圧下に80°Cまで徐々に加熱および残存单壘体、残存チオール化合物、うして得られた重合体の150°C加熱残分は、99.0%であった。また、得られた重合体についてゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した分子量は、 $M_w = 2600$ 、 $M_n = 1100$ であり、分散指数 = 1.8であり、23°Cにおける粘度は、5.4 (Pa·秒) であった。

【0041】

【実施例4】攪拌装置、窒素導入管、温度計及び還流冷却管を備えたフラスコに、ブチルアクリレート9.5重壘部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながら、フラスコ内の内容物を60°Cに加熱した。窒素ガス置換したβ-メルカプトプロピオン酸6重壘部を攪拌下のフラスコ内に添加した。その後、攪拌中のフラスコ内の内容物の温度が60°Cに維持できるように、さらに冷却および加温を行つ。この重合に際して重合反応の暴走は認められなかった。

【0042】上記8時間の反応後、反応物にベンゾキノン溶液(95%THF溶液)を20重壘部添加して重合を停止させた。得られた反応物のTHF溶液について、ガスクロマトグラフィーを用いて測定した。その結果、重合率が78.1%の反応物が得られた。

【0043】つづいて得られた反応物に、開始剤としてベンゾイルバーオキサイドを添加して未反応单壘体を重合させた。さ

え、エバボレーターに移し、減圧下に80°Cまで徐々に加熱しながらTHFおよび残存单壘体、残存チオール化合物を除去した。こうして得られた重合体の150°C加熱残分は、99.4%であった。

た。

【0045】

【比較例2】実施例1において、チオール化合物であるβ-メルカブトプロピオン酸を添加しなかった以外は、同様にして反応操作を行ったが、重合率は0%であった。

【0046】

【発明の効果】本発明は、アクリル酸アルキルエステルまたはメタクリル酸アルキルエステルを主成分とするアクリル系重合体のような非常に反応性の高い重合体を主成分としているが、不活性ガス雰囲気下、重合開始剤と

して分子内にチオール基及びカルボキシル基を用いることにより、塊状重合反応なく、穏和な条件で塊状重合反応を行われる重合体の分子量分布が狭く、ゲルを予定していない重合物が生成しにくい。開始剤、たとえば酸素などが反応系に共存し、他の反応開始剤を用いて2段重合する。さらに、重合体分子末端が分子内にカルボキシル基を有する化合物のチオール子が脱離した残基及び水素原子のみから容易に得ることができる。